

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176693

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl. C22B 15/00

(21)Application number : 06-324420

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1994

(72)Inventor : IMAMURA MASAKI
TERAO KAORU

(54) COPPER RECOVERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate and recover only copper by simple solvent extraction in the method for solvent-extracting the leachate of a mixed matte contg. cop per, nickel and cobalt by gaseous chlorine, by reducing the copper in the leachate to cuprous.

CONSTITUTION: A mixed matte contg. copper, nickel and cobalt is leached with gaseous chlorine, and copper is separated from nickel and cobalt and recovered by the solvent extraction of the obtained leachate. In this method, the copper ion in the leachate is reduced to cuprous ion, and the copper is extracted with a neutral extractant. Only copper is efficiently and selectively separated and recovered by this method. Besides, tributyl phosphate or trioctylphosphine is exemplified as the neutral extractant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176693

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 B 15/00

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-324420

(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 今村 正樹

愛媛県新居浜市星越町14-17

(72) 発明者 寺尾 薫

愛媛県新居浜市河内町12-19

(74) 代理人 弁理士 山本 正緒

(54) 【発明の名称】 銅の回収方法

(57) 【要約】

【目的】 銅、ニッケル及びコバルトを含有するマットを塩素ガスを用いて浸出した浸出液から、工程が簡単な溶媒抽出により、銅のみを選択的に分離して回収する方法を提供する。

【構成】 銅、ニッケル及びコバルトを含むマットを塩素ガスで浸出し、得られた浸出液の溶媒抽出によりニッケル及びコバルトから銅を分離して回収する方法において、浸出液中の銅イオンを1価に還元した後、中性抽出剤を用いて銅を抽出する銅の回収方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅、ニッケル及びコバルトを含む混合マットを塩素ガスで浸出し、得られた浸出液の溶媒抽出によりニッケル及びコバルトから銅を分離して回収する方法において、前記浸出液中の銅イオンを 1 価に還元した後、中性抽出剤を用いて銅を抽出することを特徴とする銅の回収方法。

【請求項 2】 中性抽出剤として、トリブチルホスフェイト又はトリオクチルホスフィンを用いることを特徴とする、請求項 1 に記載の銅の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅、ニッケル及びコバルトを含有する混合マットを塩素ガスを用いて浸出した浸出液から、溶媒抽出により銅のみを選択的に分離し、回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 銅、ニッケル及びコバルトを含む混合マットの処理には、浸出のために硫酸やアンモニアを使用することもあるが、通常は混合マットを塩素ガスで浸出し、得られた銅、ニッケル及びコバルトの塩化物溶液を使用することが多い。

【0003】 これは、塩素ガスの強力な酸化力で効率的にマットを浸出し、高濃度の銅、ニッケル及びコバルトの塩化物溶液ができること、また塩化浴からのニッケル及びコバルトの電解採取が、電解液の電気伝導度が高くコスト的に有利であるうえ、緻密な電着物が得られるためである。更に、浸出剤である塩素ガスの繰り返しができることも有利な点である。

【0004】 塩素ガスによる浸出で得られた銅、ニッケル及びコバルトの塩化物溶液は、これに原料マットを添加し、ニッケル硫化物とのセメンテーション反応により銅を硫化物の形で液から沈澱析出させ、ニッケル及びコバルトから銅を分離する。セメンテーション反応により得られた銅沈澱物は、酸化焙焼したのち再度硫酸で浸出し、電解採取される。

【0005】 このようにしてニッケル及びコバルトと銅との分離は可能であるが、この方法では浸出／沈澱／浸出というように処理工程が極めて複雑であり、またセメンテーション反応により生成する銅沈澱物には微量のニッケルやコバルトが混入することが避けられず、従って銅の完全な分離は困難であった。

【0006】 混合マットの浸出液から銅を分離するには、上記のようにセメンテーション反応を利用したものほか、溶媒抽出による方法があり、処理工程が簡単であることから、さまざまな検討が加えられている。

【0007】 例えば、商品名 LIX 等の酸性抽出剤が、銅の抽出剤として一般に使用されている。酸性抽出剤では、低 pH の液から銅の抽出分離が可能といわれている。しかし、マットを混入した浸出液の実際の pH は 0

2

を下回ることも多く、このような極端な低 pH からの銅の回収は難しい。また、酸性抽出剤による抽出では、銅が抽出されるにしたがって液の pH が下がるので、液の pH を一定に保つため NaOH や NH_3 等の中和剤の添加が必要となり、これら中和剤の成分の浸出液への蓄積が問題となる。

【0008】 また、浸出液からの銅の回収には、塩基性抽出剤である TIOA (Tri iso-octyl amine) や Alamine 336 の使用も考えられる。これらの抽出剤は塩基性抽出剤と呼ばれるものであり、陰イオン状態の金属イオンを抽出できる。マットの塩素浸出溶液中では、銅が塩素との陰錯イオンを形成しているので銅の抽出は可能である。しかし、銅のみならず、コバルトも塩素との陰錯イオンを形成するため、両者ともに TIOA で抽出されてしまい相互の分離ができないという欠点がある。

【0009】 更に、TBP (Tri butyl phosphate) や TOPO (Tri octyl phosphine oxide) 等のような中性抽出剤は、液の pH に関わらず金属イオンを抽出できることが知られている。これらの中性抽出剤は金属イオンを塩の形で抽出するので、液の塩濃度が高いほど抽出は進行する。塩素ガスによる混合マットの浸出液の pH が低いことは、液の塩濃度が高いことを意味し、抽出には望ましい効果をもたらす。

【0010】 しかしながら、このような中性抽出剤は銅に対する抽出性がなく、抽出後の有機相中の金属イオン濃度／水相中の金属イオン濃度の比で定義される分配比は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ という極めて小さい値でしかない。従って、これら中性抽出剤による銅の抽出は困難であり、多量の抽出剤と多段の抽出操作を繰り返しても銅の抽出は行えなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる従来の事情に鑑み、銅、ニッケル及びコバルトを含有するマットを塩素ガスを用いて浸出した浸出液から、工程が簡単な溶媒抽出により、銅のみを選択的に分離して回収する方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を達成するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明は、銅、ニッケル及びコバルトを含むマットを塩素ガスで浸出し、得られた浸出液の溶媒抽出によりニッケル及びコバルトから銅を分離して回収する方法において、浸出液中の銅イオンを 1 価に還元した後、中性抽出剤を用いて銅を抽出することを特徴とする銅の回収方法を提供するものである。

【0013】

【作用】 本発明者らは、塩素ガスによる混合マットの浸出液から銅を溶媒抽出する方法を種々検討した結果、銅、ニッケル及びコバルトを含む浸出液を還元し、銅を 1 価の状態にした後、トリブチルホスフェイト (TB

P)又はトリオクチルホスフィン(TOPO)等の中性抽出剤と接触することで、選択的にしかも効率よく銅を抽出できることを見いだした。

【0014】具体的には、まず銅、ニッケル及びコバルトを含有する混合マットを塩素ガスで浸出する。このときの塩素によるマット中の銅を浸出させる主反応は下記反応式のように、塩素と硫化銅が反応して CuCl_2 の溶液となる反応である。

【0015】

【数1】 $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- + \text{S}$ 10

【0016】従って、得られた浸出液中における銅の存在形態は、 Cu^{2+} の2価の状態が存在している。この2価状態の銅は中性抽出剤で殆ど抽出することは出来ないが、これを還元して1価とすることにより中性抽出剤での抽出が可能となる。

【0017】この還元操作は、原料のマット、銅メタルあるいは亜硫酸イオンの添加などによって容易になされる。 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ の還元反応が終了したかどうかは、液のORP(酸化還元電位)が銀/塩化銀電極基準で300mV以下であることを確認すれば良い。2価の銅イオンはTBPやTOPOによってほとんど抽出されない

ので、この還元操作は重要である。
【0018】このように銅が還元された液を、TBPやTOPO等の中性抽出剤と接触させれば、銅のみが有機相(抽出剤)に選択的に抽出される。TBPやTOPOはニッケルやコバルトに対する抽出能力が全くないので、浸出液中のニッケル及びコバルトは水相(浸出液)に残すことができ、銅の抽出選択性は極めて高い。

【0019】この溶媒抽出の際、銅の抽出に使用されるTBP等の中性抽出剤の濃度は特に限定されるものでなく、クロシン等で希釈して、通常の溶媒抽出で使用されるように10~100体積%で使用されれば特に問題はない。ただし、中性抽出剤の濃度を高めれば少量の有機溶媒量で多くの銅を抽出でき、実操業を考えた場合有利となることはいうまでもない。

【0020】一般にTBPやTOPO等の中性抽出剤による溶媒抽出では、 M_nX 。(Mは抽出したい金属イオン、Xは対陰イオン、例えば Cl^-)のような電気的に中性な塩の形で抽出されるといわれている。銅の抽出では CuCl_2 及び CuCl の形で抽出されるものと考えられるが、 CuCl_2 に比べ CuCl の水への溶解度が極めて小さいことから分かるように、 CuCl におけるCuとClの結合は強固であり、塩としての安定性が高いものと考えられる。そのため、抽出に先立って還元を行い銅の存在形態を1価にすることで、TBPやTOPO等の中性抽出剤によって効率よく銅が抽出されるものと考えられる。

【0021】TBPやTOPO等の中性抽出剤で抽出された銅は、通常これら抽出剤を用いる場合と同様に、水を使用して逆抽出することができる。この場合には、T

BPやTOPOで抽出されていた銅は、 CuCl の形で逆抽出される。

【0022】逆抽出される CuCl は水に難溶性であるため、逆抽出後の水相は CuCl の粉末が懸濁した状態となり、この液を濾過して生成物を乾燥すれば CuCl の粉末が得られる。一方、逆抽出液(水)に予め過酸化水素、塩素などの酸化剤を加えて逆抽出操作を行えば、TBPやTOPOに抽出されていた1価の銅は2価に酸化されながら逆抽出され、 CuCl_2 の水溶液として回収できる。

【0023】

【実施例】

実施例1

銅、ニッケル及びコバルトを含む混合マット(Cu:30.9%、Ni:29.0%、Co:14.7%)を塩素ガスを用いて浸出し、Cu:9.9g/l、Ni:9.3g/l、Co:4.7g/lの浸出液を得た。

【0024】この浸出液に亜硫酸ナトリウムを添加し、液の酸化還元電位を銀/塩化銀電極基準で247mVに調整した。次に、この浸出液50mlに、希釈剤(商品名Shellisol A)でTBP濃度を40体積%に調整した中性抽出剤50mlを加え、良く混合した。その後、銅を抽出した溶媒と抽出残液とを分離し、溶媒は同量の0.1% H_2O_2 液で逆抽出した。

【0025】逆抽出液の銅濃度を分析した結果、TBPに抽出された銅量は3.1g/lであり、浸出液中の30.8%の銅を効率よく抽出できた。このときニッケル及びコバルトの抽出率は0.01%以下であり、銅のみの選択抽出が可能であることが判った。

【0026】実施例2

銅、ニッケル及びコバルトを含む混合マット(Cu:30.9%、Ni:29.0%、Co:14.7%)を塩素ガスを用いて浸出し、Cu:9.9g/l、Ni:9.3g/l、Co:4.7g/lの浸出液を得た。

【0027】この浸出液に亜硫酸ナトリウムを添加し、液の酸化還元電位を銀/塩化銀電極基準で241mVに調整した。次に、この浸出液50mlに、TBPを希釈することなくそのまま使用し、TBPの中性抽出剤50mlを加え、良く混合した。その後、銅を抽出した溶媒と抽出残液とを分離し、溶媒は同量の0.1% H_2O_2 液で逆抽出した。

【0028】逆抽出液の銅濃度を分析した結果、TBPに抽出された銅量は5.3g/lであり、浸出液中の53.3%の銅を効率よく抽出できた。このときニッケル及びコバルトの抽出率は0.01%以下であり、銅のみの選択抽出が可能であることが判った。

【0029】比較例1

銅、ニッケル及びコバルトを含む混合マット(Cu:30.9%、Ni:29.0%、Co:14.7%)を塩素ガスを用いて浸出し、Cu:9.9g/l、Ni:9.3g/l

1、 C_0 : 4.7 g/l の浸出液を得た。

【0030】この浸出液を、何の前処理も行うことなく、そのまま溶媒抽出操作に供した。この浸出液の酸化還元電位は銀/塩化銀電極基準で558mVであり、液に存在する銅イオンは2価の状態である。

【0031】次に、この浸出液50mlに、希釈剤(商品名Shell sol A)でTBP濃度を40体積%に調整した中性抽出剤50mlを加え、良く混合した。その後、銅を抽出した溶媒と抽出残液とを分離し、溶媒は同量の0.1% H_2O_2 液で逆抽出した。

【0032】逆抽出液の銅濃度を分析した結果、TBPに抽出された銅量は0.001g/lであり、浸出液中の銅は全く抽出されていないことが判った。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、銅、ニッケル及びコバルトを含む混合マットを塩素ガスを用いて浸出した浸出液から、中性抽出剤を用いた溶媒抽出により、ニッケル及びコバルトから銅を選択的に分離し、効率よく銅を回収することができる。